

网络出版时间:2015-11 11 16:16

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2015.12.020

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20151111.1616.040.html>

# 雷公藤生物碱的土壤环境行为研究

郑伟<sup>1,2</sup>, 曹忠军<sup>1,3</sup>, 何军<sup>1</sup>, 马志卿<sup>1</sup>, 张兴<sup>1</sup>

(1 西北农林科技大学 无公害农药研究服务中心, 陕西 杨凌 712100;

2 重庆出入境检验检疫局, 重庆 江北 400020; 3 四川省内江市威远县农业局, 四川 威远 642450)

**【摘要】**【目的】评价雷公藤生物碱在土壤中的环境行为, 为推动该植物源杀虫剂的开发和应用提供依据。**【方法】**参照《化学农药环境安全评价试验准则》(中华人民共和国农业部), 采用土壤吸附和土柱淋溶试验, 研究雷公藤生物碱在 3 种土壤(东北黑土、河南二合土和关中塬土)中的吸附性能; 采用土壤降解试验, 以灭菌和未灭菌的桃园、小麦田、甘蓝田土壤为研究对象, 检测了雷公藤生物碱在不同土壤中的降解性能。**【结果】**雷公藤生物碱在东北黑土、河南二合土及关中塬土上的吸附性能可以用 Freundlich 平衡方程进行拟合, 其在以上 3 种土壤中的吸附常数  $K_d$  分别为 15.21, 8.62 和 11.05, 均属较难吸附, 也难淋溶。在未灭菌的桃园土壤、小麦田土壤及甘蓝田土壤中, 雷公藤生物碱的降解半衰期分别为 10.06, 9.92 和 8.88 d, 均属易降解; 而在灭菌的上述 3 种土壤中, 雷公藤生物碱降解较慢, 处理 32 d 后的降解率分别为 49.71%, 30.82% 和 33.33%。**【结论】**雷公藤生物碱在土壤中难移动、降解快, 对土壤环境较为安全。

**【关键词】** 雷公藤生物碱; 土壤残留; 土壤降解; 环境安全性

**【中图分类号】** S481<sup>+</sup>.8

**【文献标志码】** A

**【文章编号】** 1671-9387(2015)12-0136-07

## Environmental behavior of *Tripterygium wilfordii* alkaloids in soil

ZHENG Wei<sup>1,2</sup>, CAO Zhong-jun<sup>1,3</sup>, HE Jun<sup>1</sup>, MA Zhi-qing<sup>1</sup>, ZHANG Xing<sup>1</sup>

(1 Research & Development Center of Biorational Pesticides, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Chongqing Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangbei, Chongqing 400020, China;

3 Agricultural Bureau of Weiyuan County, Weiyuan, Sichuan 642450, China)

**Abstract:** 【Objective】Soil environmental behavior of *Tripterygium wilfordii* alkaloids was evaluated to improve the development and application of *T. wilfordii* insecticides. 【Method】Following the Test Guideline on Environmental Safety assessment for Chemical Pesticide made by Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, adsorption of *T. wilfordii* alkaloids in different soil types was conducted by batch equilibrium method and columns leaching method. Northeast China black soil, Henan fluvo-aquic soil and Lou soil in Guanzhong Plain were tested. Degradation of *T. wilfordii* alkaloids in different soil types was also conducted by degradation experiment using peach garden soil, wheat field soil and cabbage field soil with non-sterile treatment and sterilization treatment as objects. 【Result】The adsorption of *T. wilfordii* alkaloids in three tested typical soils could be fitted with Freundlich equation with adsorption constants ( $K_d$ ) of 15.21, 8.62 and 11.05, respectively. The alkaloids were difficult to be leached. *T. wilfordii* alkaloids were easily degraded in fresh soil with the half-lives of 10.06 d in peach garden soil, 9.92 d in wheat field soil and 8.88 d in cabbage field soil, respectively. However, the compounds were slowly de-

〔收稿日期〕 2014-04-24

〔基金项目〕 公益性行业(农业)科研专项(200903052)

〔作者简介〕 郑伟(1988—), 男, 四川宣汉人, 在读硕士, 主要从事农药环境毒理学研究。E-mail: zw912@yeah.net

〔通信作者〕 马志卿(1975—), 男, 新疆奇台人, 副教授, 博士, 主要从事生物源农药研究开发和农药毒理学研究。

E-mail: mazhiqing2000@126.com

graded in sterilization soils with the degradation rates of 49.71% (peach garden soil), 30.82% (wheat field soil) and 33.33% (cabbage field soil) 32 d after treatment, respectively. 【Conclusion】 *T. wilfordii* alkaloids showed comparatively low mobility and easy degradation in soil. Thus, they were safe to soil environment.

**Key words:** *Tripterygium wilfordii* alkaloid; soil residue; degradation in soil; environmental safety

安全性评价在新农药研发中极为重要,不仅为其科学合理使用提供理论指导,更为其登记提供技术资料。目前,很多学者均认为植物源农药是一种环境友好型农药,在环境中易降解,对非靶标生物安全<sup>[1-3]</sup>。然而,关于植物源农药在环境中降解的研究并不多,且植物源农药中的有效成分仍然为化合物,降解速度应与其结构有关,并不能因其来自植物而笼统地认为易降解,尤其是作为风险性极强的农药,在应用之前必须明确其环境安全性。

卫矛科(Celastraceae)雷公藤属(*Tripterygium*)植物雷公藤(*Tripterygium wilfordii* Hook f.)为传统中药,其根可用于治疗类风湿性关节炎、麻风病和系统性红斑狼疮等<sup>[4-6]</sup>;同时作为传统的植物杀虫剂,其在国内有上千年的应用历史<sup>[7]</sup>。自 20 世纪 40 年代以来,国内外对其药用及杀虫成分展开了大量研究。现已明确雷公藤中的主要杀虫活性成分是生物碱,其对菜青虫(*Pieris rapae* L.)、粘虫(*Mythimna separata* (Walker))、棉铃虫(*Helicoverpa armigera* Hübner)、小菜蛾(*Plutella xylostella* L.)、桃蚜(*Myzus persicae* (Sulzer))、山楂叶螨(*Tetranychus viennensis* Zacher)、家蝇(*Musca domestica* Linnaeus)及淡色库蚊(*Culex pipiens pallens* Coquillett)等多种害虫均具有较强的毒杀、麻痹、拒食作用及一定的生长发育抑制作用<sup>[8-11]</sup>。西北农林科技大学无公害农药研究服务中心已开发出了 1.0% 雷公藤生物碱微乳剂,室内生测及田间药效试验均表明该制剂对小菜蛾和菜青虫具有良好的防效<sup>[12-13]</sup>,显示出广阔的应用前景。

为尽快将雷公藤生物碱杀虫剂推向市场,有必

要对其开展系统的安全性评价。农药的环境安全性评价可分为环境行为研究和非靶标生物毒性测定。前期研究已证明雷公藤生物碱对非靶标生物和土壤微生物较为安全<sup>[14-15]</sup>,但其环境行为尚不明确。

雷公藤生物碱作为雷公藤中所有生物碱的总称,包括雷公藤次碱等 50 多种<sup>[16-17]</sup>,且其中的多种单碱均具有杀虫活性。由于高效液相色谱等方法只能定量分析一种或几种单碱的含量,因此不适合用于雷公藤生物碱环境行为研究。紫外分光光度法是利用生物碱可与染料形成络合物,即有色溶液,从而达到定量分析的目的,具有简单、方便和准确度高的优点。因此,本研究参照国家农药检定所对植物源农药登记新要求及《化学农药环境安全评价试验准则》<sup>[18]</sup>(以下简称“准则”),通过紫外分光光度法测定了雷公藤生物碱在土壤中的降解情况以及在不同土壤中的吸附和淋溶特性,以了解其土壤环境行为,为评价其环境安全性奠定基础,更为推动该植物源杀虫剂的开发和应用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

雷公藤生物碱为西北农林科技大学无公害农药研究服务中心自制,纯度在 95% 以上,试验中用到的其他化学试剂均为国产分析纯。

土壤降解试验中所用土样采自西北农林科技大学试验站的甘蓝田、小麦田和桃园,淋溶和吸附研究所用土壤分别采自吉林长春、河南开封和陕西杨凌。试验前将土样风干,过孔径为 0.83 mm 的筛后低温(5℃)保存备用。表 1 为土壤基本理化性质。

表 1 供试 6 种土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested 6 soil types

土壤类型 Soil type	pH	有机质/ (g · kg <sup>-1</sup> ) O. M.	机械组成/% Mechanical composition		
			黏粒 Clay	砂粒 Sand	粉粒 Silt
小麦田 Wheat field	7.65	18.36	40.47	41.52	18.01
桃园 Peach garden	7.73	15.63	47.14	38.27	14.59
甘蓝田 Cabbage field	7.48	17.18	41.32	39.88	18.80
东北黑土 Northeast China black soil	6.95	24.14	32.90	35.23	31.87
河南二合土 Henan fluvo-aquic soil	7.26	13.66	18.94	41.20	39.86
关中塬土 Lou soil in Guanzhong Plain	7.65	18.36	18.01	40.47	41.52

## 1.2 仪器设备

紫外可见分光光度计(U3310型,日本岛津)、超纯水制备系统(Thermo Scientific Barnstead)、旋转蒸发仪(上海申生)、高压灭菌锅(TOMY ES-5315)、高速冷冻离心机(CR22,日本日立)、电子天平(METTLER TOLEDO AG135)及其他常规试验仪器。

## 1.3 试验方法

**1.3.1 样品处理方法** 取 5.0 g 处理土样,以 40 mL 乙酸乙酯超声提取 3 次,30 min/次,合并提取液,过滤后的滤液经 8 000 r/min 离心 20 min,取上清液浓缩至干,再加 10 mL 缓冲液 A(将 4 g 氯化钠、0.1 g 氯化钾、0.1 g 磷酸二氢钾和 0.575 g 磷酸氢二钠加入 500 mL 去离子水中,混合均匀后用盐酸调 pH 至 5.0),摇匀后,上固相萃取柱 OasisHLB6cc (200 mg),取 35 mL 缓冲液 B(将 4 g 氯化钠、0.1 g 氯化钾、0.1 g 磷酸二氢钾和 0.575 g 磷酸氢二钠加入 500 mL 去离子水中,混合均匀后用氨水调 pH 至 10.0)上固相萃取柱去杂,用蒸馏水冲柱至流出液的 pH 值小于 8 为止,再用甲醇与水混合液(体积比为 3:2)洗脱,最终定容至 10 mL 待测。

**1.3.2 检测方法** 雷公藤生物碱的含量测定方法参照紫外分光光度法(波长为 268 nm)<sup>[19-20]</sup>,标准曲线为  $y=0.0052x+0.0699$  ( $R^2=0.992$ ),变异系数为 0.28%~2.8%,土壤添加回收率为 78.56%~102.58%,符合农药残留检测要求。

**1.3.3 土壤吸附试验** 采用振荡平衡法<sup>[18]</sup>。称取 5.0 g 供试土壤(过孔径 0.25 mm 筛)于 150 mL 具塞三角瓶中,加入一定体积的雷公藤生物碱溶液(0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 介质),使雷公藤生物碱质量浓度分别为 0,1,5,10,20 和 40 mg/L,于 (25±2) °C 恒温振荡 24 h,将土壤悬浮液于 8 000 r/min 离心 15 min,取上清液,待处理。

当土壤对雷公藤生物碱的吸附量与水溶液中雷公藤生物碱的浓度达到平衡时,采用 Freundlich 平衡方程(式(1))描述雷公藤生物碱的土壤吸附规律,将方程两边取对数,以水溶液中的药剂质量浓度( $C_e$ )作为自变量,土壤对药剂的吸附含量( $C_s$ )作为因变量进行回归分析,得线性方程(式(2)),据此求出  $K_d$  和  $1/n$  值。 $K_d$  值表示土壤对农药的吸附程度, $1/n$  表示吸附量与平衡浓度之间的非线性关系。

$$C_s = K_d \times C_e^{1/n}, \quad (1)$$

$$\lg C_s = \lg K_d + 1/n \times \lg C_e. \quad (2)$$

土壤对农药的吸附自由能( $\Delta G$ )与吸附常数  $K_{OC}$  的关系可用公式(3)表述为:

$$\Delta G = RT \ln K_{OC}. \quad (3)$$

式中: $K_{OC} = K_d \times 100/OM$ ,其中  $OM$  为土壤有机质含量; $R$  为摩尔气体常数; $T$  为绝对温度(K)。

**1.3.4 土柱淋溶试验** 称取供试土壤 600 g,填充于玻璃柱(内径 4.5 cm,柱长 40 cm),在玻璃柱底端垫上小棉塞,在土柱上端添加约 1 cm 厚的石英砂,土柱中加水至土壤含水量为饱和持水量的 60%后,将雷公藤生物碱母液滴加于土柱上端的石英砂上,使管内雷公藤生物碱含量为 20 mg/kg,以 30 mL/h 的速度加蒸馏水淋洗 10 h,共加入 300 mL 蒸馏水,并收集淋出液。将土柱分成 3 段:0~10,10~20 和 20~30 cm,分别测定各段土样及淋出液中雷公藤生物碱的含量,并分别求出其占添加总量的百分比。 $R_i$  为各组分中农药含量的比例(%), $m_i$  为各组分中的农药含量(mg),相应的关系可用公式(4)表述为:

$$R_i = m_i/M \times 100\%. \quad (4)$$

式中: $i=1,2,3$  和 4,分别表示 0~10,10~20,20~30 cm 土壤和淋出液; $M$  为农药添加总量(mg)。

**1.3.5 土壤降解试验** 未灭菌土壤处理参照赵华等<sup>[21]</sup>的方法进行,具体为:称 20 g 土样于 100 mL 具塞三角瓶中,先加入一定量的雷公藤生物碱充分搅拌均匀,再加水将土壤含水量调至田间最大持水量的 60%,塞上棉塞,同时设置不加药剂的空白土壤对照,每个处理设置 5 个重复,置于黑暗的恒温箱((25±1) °C)中培养,于开始培养后 0.5,1,2,4,7,11,16,23 和 32 d 分别取土样 1 g,测定土壤中雷公藤生物碱残留量,至其降解率达 90%左右时终止试验。培养过程中采用重量法,保持土壤含水量为田间最大持水量的 60%。

参照朱九生等<sup>[22]</sup>的方法进行灭菌土壤处理。具体为:称土样 20 g 于 100 mL 具塞三角瓶中,封口后高压湿热灭菌 30 min(121 °C),再加入一定量的雷公藤生物碱充分搅拌均匀(无菌条件下操作),加无菌水调节土壤含水量至田间最大持水量的 60%,同时设置不加药剂的空白土壤对照,每个处理设置 5 个重复。置于恒温箱中在 (25±1) °C 下避光培养,分别于开始培养后 0.5,1,2,4,7,11,16,23 和 32 d 取 1 g 土样,测定雷公藤生物碱残留量。培养过程中采用重量法,保持土壤含水量为田间最大持水量的 60%。

## 2 结果与分析

### 2.1 雷公藤生物碱在不同土壤中的吸附性能

预试验结果表明,当水土体积质量比为 5 : 1 时,符合“准则”要求,即吸附率大于 25%。解析试验表明,雷公藤生物碱在河南二合土、关中楼土和东北黑土中的解析率分别为 89.47%,96.06%和 101.46%,均大于 75%,故无需进行质量平衡试验,可直接进行正式试验。正式试验结果列于表 2。

表 2 雷公藤生物碱在不同土壤中吸附的 Freundlich 平衡方程

Table 2 Freundlich equations for adsorption isotherms of *Tripterygium wilfordii* alkaloid in soils

土壤类型 Soil type	$K_d$	$1/n$	$R^2$	吸附方程 Equation for adsorption	$K_{oc}$	$\Delta G/$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
东北黑土 Northeast China black soil	15.21	0.963	0.924	$C_s = 15.210 C_e^{0.963}$	630.11	-15.970
河南二合土 Henan fluvo-aquic soil	8.62	0.655	0.918	$C_s = 8.616 C_e^{0.655}$	630.74	-15.973
关中楼土 Lou soil in Guanzhong Plain	11.05	0.705	0.897	$C_s = 11.050 C_e^{0.705}$	601.85	-15.856

注:  $C_s$  为土壤吸附含量,  $C_e$  为水溶液中的农药质量浓度。

Note:  $C_s$  means adsorbed concentration in soil,  $C_e$  means mass concentration of pesticide in water solution.

根据吸附试验结果,可得雷公藤生物碱在 3 种土壤中的吸附等温线(25 °C),如图 1 所示。

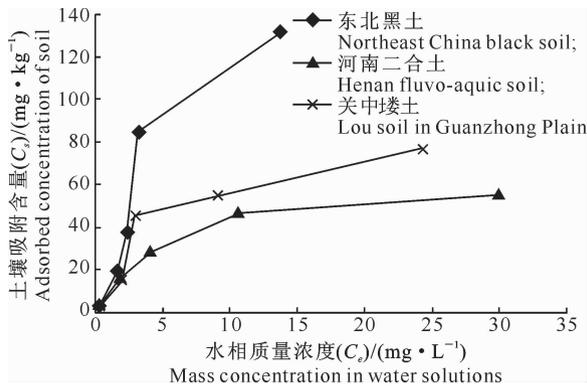


图 1 雷公藤生物碱在 3 种土壤中的吸附等温线(25 °C)

Fig. 1 Adsorption isotherms of *Tripterygium wilfordii* alkaloid in 3 soil types (25 °C)

由表 2 可知,雷公藤生物碱在东北黑土、关中楼土和河南二合土中的吸附均符合 Freundlich 平衡方程,决定系数( $R^2$ )均大于 0.897,  $K_d$  分别为 15.21,11.05 和 8.62,根据“准则”对吸附性能的划分标准,雷公藤生物碱在上述 3 种土壤中均较难吸附。雷公藤生物碱在东北黑土、河南二合土及关中楼土中的吸附自由能  $\Delta G$  分别为 -15.970, -15.973 和 -15.856 kJ/mol,均为负值,说明吸附为自发过程<sup>[23]</sup>,吸附方式为物理吸附<sup>[24]</sup>。

根据 Giles 等<sup>[25]</sup>对吸附等温线的划分标准,雷公藤生物碱在土壤中的吸附等温线均为“L”型,表明在其质量浓度较低时,土壤对其有较强的吸附能力,随着雷公藤生物碱质量浓度的增加,土壤对其吸附逐渐达到饱和<sup>[26]</sup>。

### 2.2 雷公藤生物碱在 3 种土壤中的淋溶性

雷公藤生物碱在东北黑土、河南二合土及关中楼土等 3 种不同类型土壤中的淋溶性测定结果见表 3。由表 3 可知,雷公藤生物碱在东北黑土、河南二合土和关中楼土中的淋溶性能均较弱。在 0~10 cm 土层中,雷公藤生物碱的分布均超过 95%,分别为 99.34%,97.37%和 99.19%。根据“准则”对淋溶性的划分标准,雷公藤生物碱在上述 3 种土壤中均属难淋溶。

表 3 雷公藤生物碱在不同土壤 0~30 cm 土层中的垂直分布

Table 3 Vertical distribution of *Tripterygium wilfordii* alkaloid in soil layer of 0~30 cm in different soil types

土壤类型 Soil types	不同土层中的分布/% Distribution in different soil layers			淋出液 Leachate
	0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
东北黑土 Northeast China black soil	99.34	0.70	—	—
河南二合土 Henan fluvo-aquic soil	97.37	2.70	0.10	—
关中楼土 Lou soil in Guanzhong Plain	99.19	1.20	0.03	—

注:“—”表示未检出。

Note:“—” means not detected.

### 2.3 雷公藤生物碱在不同土壤中的降解性能

测定雷公藤生物碱在桃园土壤、甘蓝田土壤和

小麦田土壤 3 种新鲜土壤中的残留量,结果见图 2—4。

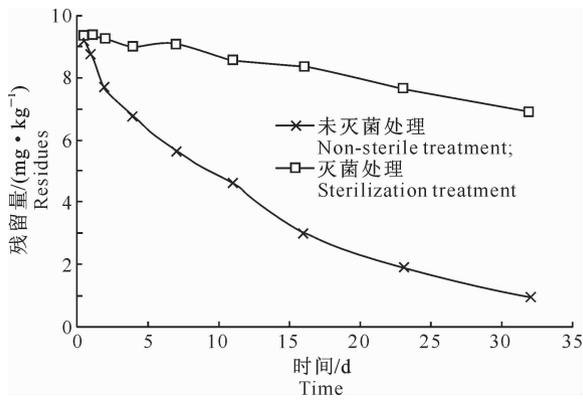


图 2 雷公藤生物碱在小麦田土壤中的降解曲线

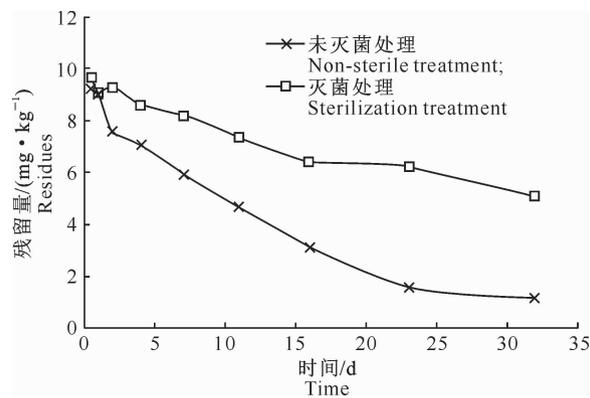
Fig. 2 Degradation curve of *Tripterygium wilfordii* alkaloids in wheat field soil

图 3 雷公藤生物碱在桃园土壤中的降解曲线

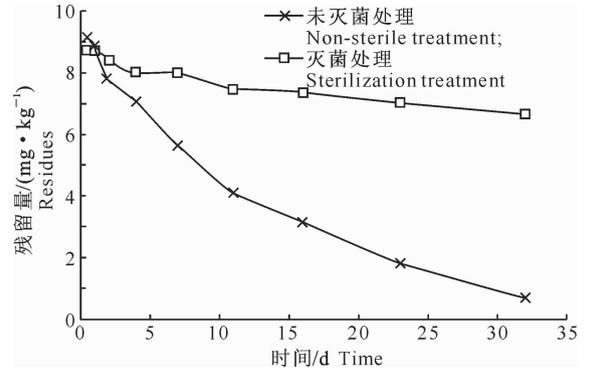
Fig. 3 Degradation curve of *Tripterygium wilfordii* alkaloids in peach field soil

图 4 雷公藤生物碱在甘蓝田土壤中的降解曲线

Fig. 4 Degradation curve of *Tripterygium wilfordii* alkaloids in cabbage field soil

由图 2—4 可知,雷公藤生物碱在灭菌和未灭菌 3 种土壤中的降解速度有明显差异,处理 32 d 后,在未灭菌桃园土壤、小麦田土壤和甘蓝田土壤的残留量均较低,降解率分别为 88.47%, 90.46% 和 93.06%,而在灭菌的以上 3 种土壤中降解率分别为 49.71%, 30.82% 和 33.33%。基于此,进一步拟合其降解方程,并计算出半衰期,结果见表 4。由表 4 可知,雷公藤生物碱在桃园、小麦田及甘蓝田等 3 种新鲜土壤中的半衰期分别为 10.06, 9.92 和 8.89 d。根据农药土壤残留性等级划分标准,雷公藤生物碱在 3 种试验土壤中均为易降解农药,残留性低。在灭菌土壤中,根据土壤降解方程计算得雷公藤生物碱在桃园、小麦田、甘蓝田土壤中的半衰期分别为 34.66, 77.02 和 86.64 d,也属较易降解农药。

表 4 雷公藤生物碱在 3 种土壤中的降解动力学方程

Table 4 Degradation kinetic parameters of *Tripterygium wilfordii* alkaloids in 3 different soils

土样 Soil samples	处理 Treatment	降解动力方程 Dynamic equation	决定系数 $R^2$	半衰期/d Half-life
桃园土壤 Peach garden soil	未灭菌 Non-sterite	$C_t = 9.3378e^{-0.0689t}$	0.986	10.06
	灭菌 Sterilization	$C_t = 9.4369e^{-0.02t}$	0.972	34.66
小麦田土壤 Wheat field soil	未灭菌 Non-sterite	$C_t = 9.2871e^{-0.0699t}$	0.997	9.92
	灭菌 Sterilization	$C_t = 9.4903e^{-0.009t}$	0.983	77.02
甘蓝田土壤 Cabbage field soil	未灭菌 Non-sterite	$C_t = 9.7066e^{-0.0780t}$	0.990	8.89
	灭菌 Sterilization	$C_t = 8.5198e^{-0.008t}$	0.931	86.64

注:  $t$  为培养时间,  $C_t$  为  $t$  时土壤中的农药残留浓度。

Note:  $t$  means cultivate time,  $C_t$  means residual concentration of pesticide in soil at time  $t$ .

## 3 讨论

### 3.1 雷公藤生物碱在土壤中不易移动

土壤是多相体系,包括矿物质、有机质、水分和空气等,农药在土壤-水环境中的归宿过程主要取决于其在土壤中的吸附和脱附<sup>[27]</sup>,且吸附性与土壤及农药性质有密切关系。另外,土壤对污染物的吸附机理涉及离子交换、共价键、氢键、范德华力、配体交

换、电荷转移、疏水吸附和分配等,实质上,吸附往往是一种或几种机理共同作用的结果<sup>[28]</sup>。淋溶是污染物随水沿土壤剖面垂直向下的运动,是其在土壤颗粒和水之间吸附-解吸或分配的综合行为,易淋溶农药易造成土壤污染<sup>[29-30]</sup>。淋溶性是评价污染物对地下水污染风险的重要指标。

本研究结果表明,雷公藤生物碱在东北黑土、河南二合土及关中塬土中的吸附性能无较大差异,均

属较难吸附;吸附自由能  $\Delta G$  小于 40 kJ/mol,说明其在土壤中的吸附过程均为物理吸附。依据 Von 等<sup>[31]</sup>对吸附机理的认知,土壤对雷公藤生物碱的吸附机理可能包括范德华力、疏水作用和氢键等作用,平衡速度较快,为可逆过程。

本研究在淋溶试验中发现,雷公藤生物碱在东北黑土中的淋溶性比其他 2 种土壤都弱,即在有机质含量较高的土壤中的淋溶性要比有机质含量较少的土壤中弱。但总体而言,雷公藤生物碱在土壤中不易淋溶,表明该农药进入土壤后不易对地下水造成污染。

综上所述,雷公藤生物碱在土壤环境中不易吸附,也难淋溶,表现为不易移动。

### 3.2 雷公藤生物碱在土壤中易降解

农药在环境中的集散地为土壤,施入环境中的农药大部分残留于土壤中,逐步被化学降解或被微生物降解,尤其是微生物降解更为重要<sup>[32]</sup>,大多数农药均可由土壤微生物降解,如 DDT、乙草胺、对硫磷以及阿维菌素等<sup>[22,33]</sup>。本研究结果表明,雷公藤生物碱在经灭菌或未经灭菌处理的 3 种土壤中的降解速度差异明显,在未灭菌土壤中更易降解,半衰期均小于 11 d,说明雷公藤生物碱在土壤中主要是被微生物所降解。另外,土壤的理化性质,尤其是有机质含量直接影响到微生物对农药的降解速度。华小梅等<sup>[34]</sup>的研究证实,有机质含量高的土壤中涕灭威的降解较快。而本研究也发现,雷公藤生物碱在 3 种土壤中的降解速度有一定差异。小麦田和甘蓝田土壤中有机质含量高于桃园土壤,且在日常的农业生产中,更多的翻耕、施肥等农业措施,使前 2 种土壤更有利于微生物群落的生长,所以与果园土壤相比,雷公藤生物碱在小麦田和甘蓝田土壤中更易降解。总之,雷公藤生物碱在土壤中易被微生物降解,不易残留。另外,王李斌等<sup>[14]</sup>还发现,雷公藤生物碱对土壤微生物和蚯蚓均为低毒。可见,雷公藤生物碱对土壤环境较为安全。

## 4 结 论

雷公藤生物碱在 3 种典型土壤(东北黑土、河南二合土和关中塬土)中均不易吸附,也难淋溶,移动性较弱;易被土壤微生物降解,在桃园土壤、小麦田土壤及甘蓝田土壤中的降解半衰期为 10.06~8.89 d。因此,雷公藤生物碱对土壤环境较为安全。

### [参考文献]

[1] Boeke S J, Boersma M G, Alink G M, et al. Safety evaluation of

neem (*Azadirachta indica*) derived pesticides [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2004, 94(1):25-41.

[2] Susmita G, Sima B, Sukumar M, et al. Biological detection and analysis of toxicity of organophosphate and azadirachtin-based insecticides in *Lathyrus sativus* L [J]. *Ecotoxicology*, 2010, 19(1):85-95.

[3] Isman M B. Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world [J]. *Annual Review Entomology*, 2006, 51:45-66.

[4] Guo J L, Yuan S X, Wang X C, et al. *Tripterygium wilfordii* Hook f in rheumatoid arthritis and ankylosing spondylitis [J]. *Chinese Medical Journal*, 1981, 94(7):405-412.

[5] Tao X L, Lipsky P E. The Chinese anti-inflammatory and immunosuppressive herbal remedy *Tripterygium wilfordii* Hook f [J]. *Rheumatic Diseases Clinics of North America*, 2000, 26(1):29-50, viii.

[6] Qiu D M, Kao P N. Immunosuppressive and anti-inflammatory mechanisms of triptolide, the principal active diterpenoid from the Chinese medicinal herb *Tripterygium wilfordii* Hook f [J]. *Drugs in R&D*, 2003, 4:1-18.

[7] Chiu S F, Qiu Y T. Experiments on the application of botanical insecticides for the control of diamondback moth in South China [J]. *Journal of Applied Entomology*, 1993, 116:479-486.

[8] 周 琳, 冯俊涛, 张锦恬, 等. 雷公藤总生物碱对几种昆虫的生物活性 [J]. *植物保护*, 2007, 33(6):60-64.

Zhou L, Feng J T, Zhang J T, et al. Bioactivity of the total alkaloid from *Tripterygium wilfordii* Hook against several important pests [J]. *Plant Protection*, 2007, 33(6):60-64. (in Chinese)

[9] 周 琳, 张 兴. 雷公藤的杀虫作用研究与应用 [J]. *昆虫知识*, 2008, 45(6):852-856.

Zhou L, Zhang X. Insecticidal activity of *Tripterygium wilfordii* and its applications [J]. *Chinese Bulletin of Entomology*, 2008, 45(6):852-856. (in Chinese)

[10] 罗都强, 张 兴, 冯俊涛. 杀虫植物雷公藤研究进展 [J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*, 2000, 28(3):84-89.

Luo D Q, Zhang X, Feng J T. Research development of an insecticidal plant *Tripterygium wilfordii* Hook [J]. *Journal of Northwest A&F University: Nat Sci Ed*, 2000, 28(3):84-89. (in Chinese)

[11] Ma Z Q, Li Y J, Wu L P, et al. Isolation and insecticidal activity of sesquiterpenes alkaloids from *Tripterygium wilfordii* Hook f [J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52:642-648.

[12] 周 琳, 马志卿, 冯俊涛, 等. 雷公藤生物碱制品对小菜蛾和菜青虫的控制效果 [J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*, 2006, 34(12):169-173.

Zhou L, Ma Z Q, Feng J T, et al. Control efficacy of alkaloid products from *Tripterygium wilfordii* Hook against *Plutella xylostella* (L) and *Pieris rape* [J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*, 2006, 34(12):169-173. (in Chinese)

[13] 李修伟. 摇蚊 GSTs 特性分析及雷公藤杀虫活性应用基础研究

- 究 [D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学,2009.
- Li X W. Characterization of glutathiones-transferase genes from the aquatic Midge *Chironomus tentans* and insecticidal activity of the total Alkaloid from *Tripterygium wilfordii* Hook [D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2009. (in Chinese)
- [14] 李王斌,李 婷,何 军,等. 雷公藤生物碱制品对非靶标生物的毒性研究 [J]. 农业环境科学学报,2012,31(6):1070-1076.
- Wang L B, Li T, He J, et al. Toxicity of Alkaloid-based products from *Tripterygium wilfordii* on non-target organisms [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(6): 1070-1076. (in Chinese)
- [15] 李杨军,何 军,马志卿,等. 雷公藤生物碱对土壤微生物的影响 [J]. 西北农业学报,2012,21(10):174-178.
- Li Y J, He J, Ma Z Q, et al. Effect of Alkaloid from *Tripterygium wilfordii* on soil microbe [J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2012, 21(10): 174-178. (in Chinese)
- [16] Xu J Z, Lu J, Sun F, et al. Terpenoids from *Tripterygium wilfordii* [J]. Phytochemistry, 2011, 72(11/12): 1482-1487.
- [17] Takaishi Y, Wariishi N, Tateishi H, et al. Phenolic diterpenes from *Tripterygium wilfordii* var. *regelii* [J]. Phytochemistry, 1997, 45(5): 979-984.
- [18] 中华人民共和国农业部. GB/T 31270. 1—2014—GB/T 31270. 21—2014 化学农药环境安全评价试验准则 [S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. GB/T 31270. 1—2014—GB/T 31270. 21—2014 Test guideline on environmental safety assessment for chemical pesticide [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. (in Chinese)
- [19] 张 荣,汤秋华,胡永狮,等. 紫外分光光度法测定雷公藤口服液总生物碱的含量 [J]. 华西药学杂志,2000,15(1):133-135.
- Zhang R, Tang Q H, Hu Y S, et al. Determined total alkaloid contents in Leigongteng oral solution(LOS) with UV spectrophotometry [J]. West China Journal of Pharmaceutical, 2000, 15(1): 133-135. (in Chinese)
- [20] 李 琰,冯俊涛,史晓燕,等. 雷公藤组培产物中雷公藤甲素和总生物碱含量的测定 [J]. 农药学学报,2009,11(3):367-372.
- Li Y, Feng J T, Shi X Y, et al. Study on the determination of triptolide and total Alkaloids in *Tripterygium wilfordii* Hook f cultures [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2009, 11(3): 367-372. (in Chinese)
- [21] 赵 华,李 康,徐 浩,等. 甲氰菊酯农药环境行为研究 [J]. 浙江农业学报,2004,16(5):299-304.
- Zhao H, Li K, Xu H, et al. Study on environmental behavior of fenprothrin [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2004, 16(5): 299-304. (in Chinese)
- [22] 朱九生,乔雄梧,王 静,等. 乙草胺在土壤环境中的降解及其影响因子的研究 [J]. 农业环境科学学报,2004,23(5):1025-1029.
- Zhu J S, Qiao X W, Wang J, et al. Degradation and the influencing factors of Acetochlor in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(5): 1025-1029. (in Chinese)
- [23] Pionker H B, Glotfelty D E, Lucas A D. Pesticide contamination of groundwater in the Mahatango Greek watershed [J]. Journal Environment Quality, 1988, 17(1): 76-84.
- [24] Jana T K, Das B. Sorption of Carbaryl (1-naphthyl N-methyl carbamate) by soil [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, 59(1): 65-71.
- [25] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N, et al. Studies in adsorption: 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids [J]. Journal of the Chemical Society, 1960: 3973-3993.
- [26] Kozak J, Weber J B, Sheets T J. Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions [J]. Soil Science, 1983, 136(2): 94-101.
- [27] Zhang W, Wang J J, Gao L M, et al. The review of glyphosate environment fate in the water-soil system [J]. Pesticides, 2006, 45(10): 649-654.
- [28] Senesi N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances [J]. Science of the total Environment, 1992, 123/124: 63-76.
- [29] Koskinen W C, Stone D M, Harris A R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl and tebutiuron on acid, low base saturated sands [J]. Chemosphere, 1996, 32(9): 1681-1689.
- [30] 何利文,石利利,孔德洋,等. 吡啶丹和阿特拉津在土柱中的淋溶及其影响因素 [J]. 生态与农村环境学报,2006,22(2):71-74.
- He L W, Shi L L, Kong D Y, et al. Leaching of carbofuran and atrazine in soil columns and its affecting factors [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2006, 22(2): 71-74. (in Chinese)
- [31] Von O B, Kordel W, Klein W. Sorption of non-polar compounds to soils: Process, measurements and experience with the applicability of the modified OECD guidelines [J]. Chemosphere, 1991, 22(2): 285-304.
- [32] 刘 伟. 苦皮藤素 V 在昆虫和植物中的穿透代谢及相关环境行为研究 [D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学,2010:9-12.
- Liu W. Studies on penetration, metabolism and related environment behavior of botanical insecticide celangulin V [D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2010: 9-12. (in Chinese)
- [33] 张 卫,虞云龙,林匡飞,等. 阿维菌素在土壤中的微生物降解研究 [J]. 应用生态学报,2004,15(11):2175-2178.
- Zhang W, Yu Y L, Lin K F, et al. Microbial degradation of Abamectin in soil [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004, 15(11): 2175-2178. (in Chinese)
- [34] 华小梅,朱忠林,单正军,等. 涕灭威在土壤中的降解特性 [J]. 农村生态环境,1995,11(4):9-13,27.
- Hua X M, Zhu Z L, Shan Z J, et al. Degradation of aldicarb residues in soil [J]. Rural Ecological Environment, 1995, 11(4): 9-13, 27. (in Chinese)